

Neue lichtstarke Anordnungen für photochemische Reaktionen

Krautz, Erich

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 4, 1952, S. 5-11



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Neue lichtstarke Anordnungen für photochemische Reaktionen

Von **Erich Krautz**

Mit 4 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn **E. Justi**

Summary: New arrangements for photochemical reactions of substances with active absorption especially in the short wavelength region of the ultraviolet spectrum are described. As light sources are used water cooled high pressure mercury lamps and new xenon arc lamps. The water cooled annual cylindrical vessels containing the photochemical substances are made of fused quartz or special glasses with adapted transmission in the ultraviolet spectrum. They surround completely the light sources which can be exchanged very easily. In this way energy losses of u. v.-radiation and heating of the photochemical substances are avoided, so that best efficiencies can be reached in less than the tenth of the time needed before. This could be confirmed in various photochemical reactions i. e. with vitamin D₂ and chlorination of benzene.

I. Problemstellung

Die in der Literatur¹⁾ für photochemische Reaktionen angegebenen Quantenausbeuten — die Verhältnisse der Zahl der umgesetzten Moleküle zur Zahl der absorbierten Lichtquanten — erstrecken sich über viele Zehnerpotenzen. So werden für die photochemische Silberabscheidung aus AgBr + alkal. Entwickler bei Licht der Wellenlängen $\lambda < 4600 \text{ \AA}$ Quantenausbeuten $\varphi \approx 10^9$, für festes Silberbromid und -chlorid bei $\lambda \leq 4358 \text{ \AA}$ $\varphi \approx 0,9$, für die Photooxydation des Chinins bei $\lambda < 4000 \text{ \AA}$ $\varphi \approx 5 \cdot 10^{-3}$ gefunden.

Bei Quantenausbeuten $\varphi > 1$ hat man es natürlich nicht mit reinen photochemischen Reaktionen zu tun. Vielmehr lösen die photochemischen Primärprozesse offensichtlich mehr oder weniger starke chemische Sekundärreaktionen aus, die im Falle $\varphi \gg 1$ den Charakter von Kettenreaktionen annehmen können.

Bei der überwiegenden Zahl der bekannten photochemischen Reaktionen liegt die Quantenausbeute jedoch bei 1 oder sogar merklich darunter. In diesen Fällen ist eine Steigerung der Lichtstärke der Anordnungen für photochemische Reaktionen besonders dringend erwünscht.

Die bisher benutzten Apparate für Lichtreaktionen sind neuerdings von G. O. Schenck²⁾ zusammenfassend beschrieben worden. Als Lichtquellen werden neben dem Tageslicht als Temperaturstrahler vorwiegend Glühlampen und der Kohlebogen mit kontinuierlichem Spektrum, als Selektivstrahler überwiegend Quecksilberdampflampen mit Linienspektrum verwendet.

Die weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit der Anordnungen für photochemische Reaktionen hängt entscheidend von der Weiterentwicklung der Lichtquellen und geeigneter, gut verarbeitbarer Gläser und brauchbarer Filter ab. Ziel dieser Bemühungen ist es, Lichtquellen möglichst hoher Intensität und guter Energieausbeute für alle Spektralbereiche zu finden, in denen photochemische Reaktionen durchgeführt werden sollen, insbesondere auch

für das sehr kurzwellige ultraviolette Spektralgebiet, in dem sehr starke photochemische Wirkungen zu erwarten sind. Die Ausdehnung des Erfahrungsbereiches gerade in dieser Richtung hat für die Forschung zunehmende Bedeutung erlangt.

Während für den sichtbaren und langwelligen ultravioletten Spektralbereich seit langem recht leistungsfähige Lichtquellen mit linienhafter spektraler Emission und Kontinuumsstrahlung zur Verfügung stehen, sind verlässlich arbeitende Lichtquellen großer Strahlungsleistung im kurzwelligen UV-Gebiet erst in jüngster Zeit geschaffen worden. Neben der Verbesserung und Stabilisierung des Unterwasserfunktens durch v. Keussler³⁾ sind die erzielten Fortschritte auf dem Gebiete der Edelgas-Hochdruckentladungen besonders bemerkenswert.

Im folgenden soll über Anordnungen für photochemische Reaktionen berichtet werden, die unter Verwendung der neuen lichtstarken Quecksilberhöchst- und Edelgashochdrucklampen durchgebildet wurden und seit einem Jahr besonders im Einsatz für photochemische Reaktionen bei dem Ergosterin und Vitamin D₂ im Laboratorium sich bestens bewährt haben.

II. Die für die photochemischen Reaktionen entwickelten lichtstarken Anordnungen

Der Aufbau der Anordnungen ist in den Abb. 1 bis 3 wiedergegeben. Das Reaktionsgefäß mit Wasserkühlung ist auf einer mitten durchbohrten Asbestschieferplatte montiert und kann mittels der seitlichen Führung gegenüber der axial angeordneten Lichtquelle leicht verschoben werden, wodurch eine optimale Ausnutzung der erzeugten Strahlungsleistung durch die jeweils zu bestrahlende Substanz gesichert ist. Von Vorteil ist bei dieser Anordnung vor allem, daß die verschiedenen röhrenförmig ausgebildeten Lichtquellen mit verschiedenen spektralen Emissionsverteilungen leicht gegeneinander ausgetauscht werden können. Zugleich erzielt man hierbei durch Schachtwirkung in sehr einfacher Weise, ohne besondere Vorkehrungen, eine wirksame zusätzliche Luftkühlung, die bei Anordnungen mit Tauchlampen entfällt.

1. Die verwendeten Reaktionsgefäße

Im Falle der Abb. 1 ist das ringförmige zylindrische Reaktionsgefäß in ein zweites ähnliches eingesetzt, das als Kühlgefäß — gegebenenfalls zugleich auch als Filtergefäß — dient, so daß das eigentliche Reaktionsgefäß allseitig vom Kühlwasser gut umspült wird. Je nach Lage des photochemisch maßgeblichen Absorptionsspektrums sind die Gefäße aus Hartglas (verwendbar für $\lambda > 3000 \text{ \AA}$), aus UV-durchlässigem Spezialglas (verwendbar für $\lambda > 2600 \text{ \AA}$), oder aus Quarzglas (verwendbar je nach Reinheitsgrad für $\lambda > 1800$ bis 2100 \AA) herzustellen.

Zur Einsparung an Quarzglas, das gerade bei größeren Abmessungen nicht billig ist, wurden für die photochemischen Reaktionen im kurzwelligsten UV die in Abb. 2 und 3 dargestellten Gefäßformen benutzt. Sie unterscheiden sich dadurch, daß das eine Reaktionsgefäß (Abb. 2) oben offen ist bzw. nur durch einen Glasring abgedeckt wird, während das andere (Abb. 3) geschlossen und mit 2 Zuleitungen versehen ist, so daß die Reaktionen unter

Schutzgas — z.B. zur Vermeidung störender Oxydationsprozesse — durchgeführt werden können. In diesen beiden Ausführungen erfolgt die Wasserkühlung lediglich auf der Außenseite des Reaktionsgefäßes. Bei den besonders interessanten Photoreaktionen am Vitamin D, die früher von A. Windaus⁴⁾ und Mitarbeitern mit wesentlich lichtschwächeren Anordnungen untersucht worden sind, hat sich jetzt diese Art der Kühlung bei Verwendung der neuen wassergekühlten Hochleistungslampen als völlig ausreichend erwiesen. Dabei werden zugleich Verluste wertvoller kurzwelliger Strahlung durch Reflexion, Absorption und Streuung an den zwischen Strahler und Reaktionsgut eingeschalteten weiteren Quarzglasschichten vor allem im kurzwelligsten UV vermieden. Die bei der Bestrahlung des in reinem Alkohol gelösten Vitamin D₂ photochemisch nicht wirksame langwelligere Strahlung wird vom reinen Quarzglas und Kühlwasser praktisch vollständig durchgelassen. Daher findet keine schädliche Erwärmung der Lösung statt, während außerhalb des Reaktionsgefäßes das nicht absorbierte langwelligere Licht absorbierende Substanzen beträchtlich zu erhitzen, gegebenenfalls sogar zu verbrennen vermag. Auf Reflexionsschirme, die dem Reaktionsgefäß außen dicht anliegen, wurde in all den Fällen verzichtet, wo die zu bestrahlende Lösung auf möglichst tiefer Temperatur zur Ausschaltung thermischer Störprozesse zu halten ist. Bei thermisch stabileren Substanzen mit zugleich geringerem Extinktionskoeffizienten (ϵ) und bei schwachen Konzentrationen (c) können natürlich die Reaktionsgefäße außen mit Verspiegelungen oder Reflexionsschichten versehen werden, damit die Strahlung die Lösung mehrmals durchsetzt. Bei den bisherigen Anwendungen wurde jedoch entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz eine Dimensionierung des Reaktionsgefäßes derart angestrebt, daß durch Wahl hinreichend hoher Konzentrationen c zu Beginn die gesamte wirksame auffallende Strahlung I_0 bei einmaligem Durchgang durch die umzusetzende Substanzschicht der Dicke d absorbiert wird oder — anders ausgedrückt — daß die noch durchgehende wirksame Strahlung $I_D = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ möglichst klein bleibt. Die bisher benutzten, in Abb. 1 bis 3 dargestellten Reaktionsgefäße besitzen ein nutzbares Volumen von 150 bis 170 cm³ und Schichtdicken der zu bestrahlenden Lösungen von 0,5 bis 1,0 cm.

2. Die verwendeten Lichtquellen

Bei den in den Abb. 1 bis 3 wiedergegebenen Anordnungen lassen sich alle bisher gebräuchlichen röhrenförmigen Lichtquellen benutzen, insbesondere auch die verschiedenen luftgekühlten Quecksilberhochdruckbrenner mit vorwiegend linienhafter spektraler Emission und die von P. Schulz⁵⁾ entwickelten luftgekühlten Edelgashochdrucklampen mit kontinuierlichem Spektrum, das vom sichtbaren bis zum kurzwelligen ultravioletten Spektralbereich reicht. In den hier beschriebenen Anordnungen sind jedoch besonders die zunächst nur für lichttechnische Zwecke entwickelten wassergekühlten Quecksilberhöchst- und Xenon-Hochdrucklampen nach J. Kern⁶⁾ und Xenon-Hochdrucklampen nach K. Larché⁷⁾ benutzt worden. Während bei diesen Lampen für lichttechnische Anwendungszwecke der Kühlwassermantel außen von einem Glasrohr eingeschlossen wird, das alles Licht der Wellenlängen $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ absorbiert, wurden für den hier interessierenden Zweck Quarzglasrohre verwendet, so daß das gesamte kurzwellige UV mit verfügbar ist. Stört jedoch bei gewissen

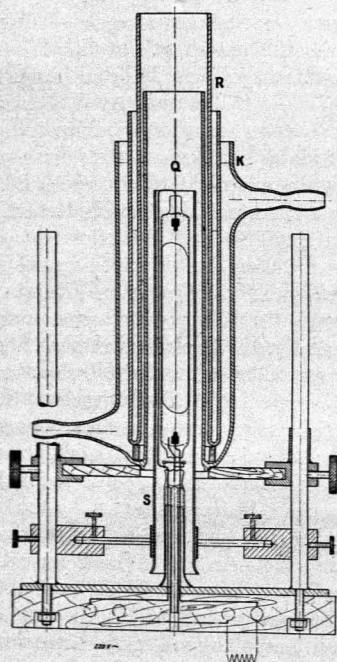


Abb. 1

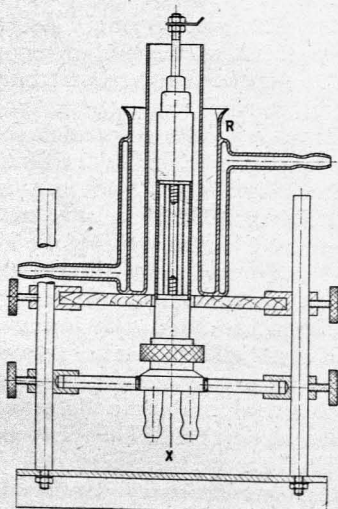


Abb. 2

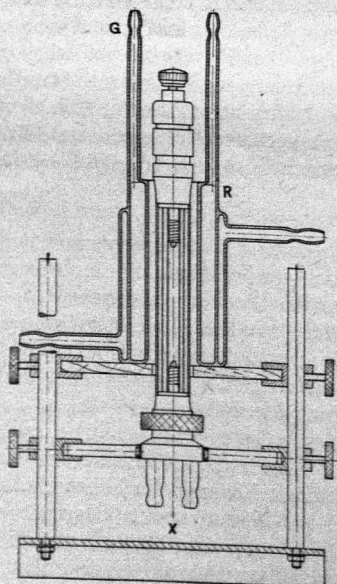


Abb. 3

Lichtstarke Anordnungen für photochemische
Reaktionen

- R = Reaktionsgefäß } aus Quarzglas bzw. Spezial-
 K = Kühlgefäß } gläsern
 S = Schutzzylinder
 G = Schutzgaszuführung
 Q = Quecksilberhochdruckbrenner
 X = Xenonhochdrucklampe (Spezialausführung
 in Quarzglas)

Photoreaktionen das ganz kurzwellige Spektrum der Strahlungsquelle, so kann dieses sehr einfach durch Einfügung eines coaxialen Filterglasrohres zwischen Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß ausgefiltert werden. Die durch Absorption erzeugte Wärme wird durch die Luftkühlung auf Grund der Schachtwirkung sehr einfach weggeleitet. Bei Filtergläsern stärkerer Absorption in ausgedehnten Spektralbereichen ist das Filterglasrohr zweckmäßig in das Wasserkühlgefäß zwischen Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß einzusetzen, wie dies bei der Anordnung der Abb. 1 leicht möglich ist. Die störende langwellige Wärmestrahlung dieser Gasentladungslampen wird schon vom Kühlwasserstrom der Lampen absorbiert und fortgeleitet. Trotz des großen Energieumsatzes bei diesen Hochdrucklampen kann daher bei den angegebenen Reaktionsgefäßen der Abb. 2 und 3 auf die Innen-Wasserkühlschicht verzichtet werden, womit zu große Abmessungen für die Quarzglasgefäße vermieden werden können. Während man bei den Quecksilberhöchst- und Hochdrucklampen mit Wasserkühlung geringe Stromstärken (1,3 Amp.) und

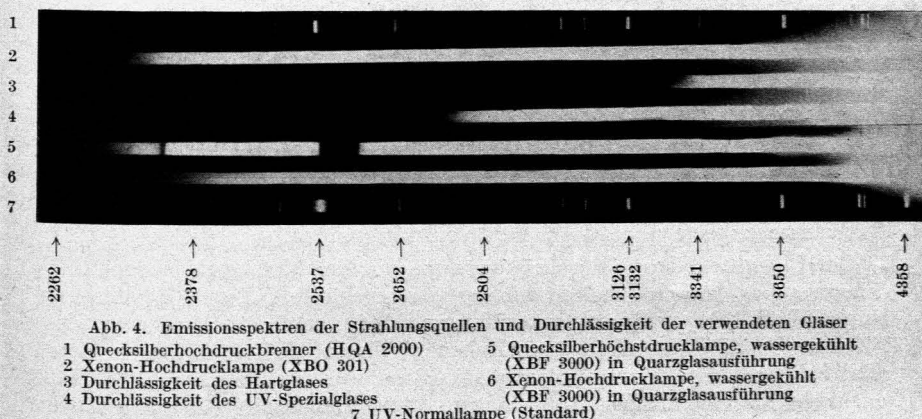


Abb. 4. Emissionsspektren der Strahlungsquellen und Durchlässigkeit der verwendeten Gläser

- | | |
|--|--|
| 1 Quecksilberhochdruckbrenner (HQA 2000) | 5 Quecksilberhöchst- und Hochdrucklampe, wassergekühlt |
| 2 Xenon-Hochdrucklampe (XBO 301) | (XBF 3000) in Quarzglasausführung |
| 3 Durchlässigkeit des Hartglases | 6 Xenon-Hochdrucklampe, wassergekühlt |
| 4 Durchlässigkeit des UV-Spezialglases | (XBF 3000) in Quarzglasausführung |
| | 7 UV-Normallampe (Standard) |

höhere Spannungen (1350 V Gesamtspannung, etwa 900 V Bogen- und Zündspannung) anzuwenden hat, kommt man bei den wassergekühlten Xenonhochdrucklampen mit der Netzspannung von 220 V aus, muß aber dafür mit höheren Stromstärken arbeiten (25 Amp. bei der 3 kW [XBF 3000], 45 Amp. bei der 6 kW [XBF 6000] Xenonhochdrucklampe). Besonders vorteilhaft ist bei diesen Lampentypen die kurze Wiederzündzeit. Für die angegebenen Xenonhochdrucklampen mit Elektrodenabständen von 80 und 110 mm sind jedoch besondere Zündvorrichtungen erforderlich. Dieses Problem ist aber in recht geschickter Weise mit Hilfe überlagerter Stoßentladungen von H. Ramert⁸⁾ und G. A. Freeman⁹⁾ gelöst worden. Abb. 4 gibt die Emissionsspektren der verwendeten Strahlungsquellen und die Durchlässigkeit der benutzten Glasarten (Hartglas und UV-Spezialglas) wieder.

Die Kontinuumsstrahlung der beiden genannten wassergekühlten UV-Strahler verbürgt einen photochemischen Umsatz mit gutem Wirkungsgrad insbesondere auch dann, wenn das photochemisch wirksame spektrale Absorptionsgebiet relativ ungünstig zu intensiven Linien des Quecksilberlinien-

spektrums bei den bisher benutzten Lampen liegt. Im ganz kurzwelligen Spektralbereich ist die Xenon-Hochdruckentladung mit lückenloser Kontinuumstrahlung der Quecksilberhochdruckentladung teilweise überlegen, wie Messungen von W. A. Baum und A. Dunkelman¹⁰⁾ zeigen.

III. Die Bedeutung lichtstarker Anordnungen für photochemische Untersuchungen

Die hier beschriebenen lichtstarken Anordnungen ergeben für photochemische Untersuchungen folgende bemerkenswerte Vorteile:

1. Bei photochemischen Reaktionen sehr hoher Quantenausbeuten ($\varphi \gg 1$) kann man zum Durchlaufverfahren übergehen und die Durchflußgeschwindigkeit der zu bestrahlenden Flüssigkeiten und Gase weiter steigern.
2. Bei photochemischen Reaktionen sehr geringer Quantenausbeuten ($\varphi \ll 1$) können in hinreichend kurzer Zeit ausreichende Substanzmengen für die chemischen Untersuchungen gewonnen werden.
3. Bei langsamer verlaufenden chemischen Folgereaktionen erlaubt die Verkürzung der Belichtungsdauer eine bessere Trennung der Primär- und Sekundär-Prozesse und damit in manchen Fällen auch die Herabsetzung störender Nebenreaktionen, die sonst bei längeren Belichtungszeiten auftreten können.
4. Bei hinreichend starker Emission der Lichtquellen im gesamten Spektralbereich vom sichtbaren bis ins kurzwellige UV ergibt sich die Möglichkeit, den spektralen Verlauf der photochemisch wirksamen Absorption und der Quantenausbeute quantitativ näher zu untersuchen.

Zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der hier beschriebenen Anordnungen sei erwähnt, daß es mit der wassergekühlten Xenon-Hochdrucklampe (XBF 3000) in Quarzglasausführung gelang, beträchtliche Mengen des Vitamins D₂ (27 g) innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit (4,5 Std.) in dem relativ kleinen Reaktionsgefäß aus Quarzglas umzuwandeln, wofür früher um mehr als eine Zehnerpotenz längere Belichtungszeiten oder wesentlich größere Anlagen notwendig gewesen sind. Was früher in vielen Stunden, Tagen oder sogar Wochen durchgeführt werden mußte, kann nunmehr in wenigen Minuten oder Stunden geschehen.

Die hier angegebenen Anordnungen eignen sich wegen des raschen Ablaufs der photochemischen Reaktionen auch besonders gut zur Demonstration solcher Reaktionen in Vorlesungen. So läßt sich die Photolyse des Kaliumjodids und die Chlorierung des Benzols beispielsweise auf Grund der auftretenden Farbänderungen der Lösungen innerhalb von wenigen Sekunden vorführen.

Zusammenfassung

Es werden neue lichtstarke Anordnungen für die Durchführung photochemischer Reaktionen unter Einschluß des sehr kurzwelligen ultravioletten Spektralbereiches bis 1800 Å angegeben. Als Lichtquellen werden hierbei vor allem wassergekühlte Xenon-Hochdrucklampen und Quecksilberhöchstdrucklampen in Spezialausführung benutzt. Je nach Lage der photochemisch

wirksamen Absorption der Ausgangsstoffe und Folgeprodukte werden für die Herstellung der ringförmigen zylindrischen Reaktionsgefäße Quarzglas oder Spezialgläser mit unterschiedlicher Durchlässigkeit im UV-Gebiet verwendet. Die koaxiale Anordnung von Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß gestattet eine vollkommene Ausnutzung der erzeugten Strahlung und ermöglicht eine leichte Auswechslung der Strahler verschiedener spektraler Emissionsverteilung. Zugleich wird in der angegebenen Anordnung durch Schachtwirkung eine zusätzliche wirksame Luftkühlung erreicht.

Besonderen Dank habe ich auszusprechen Herrn Prof. Dr. Justi für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeiten in seinem Institut für technische Physik, Herrn Prof. Dr. Inhoffen für wertvolle Diskussionen insbesondere über Probleme der Photochemie des Vitamins D, Herrn Dir. Dr. W. Meyer für die Überlassung der verwendeten Xenon-Hochdrucklampen und Herrn Dr. K. Larché, Studiengesellschaft für elektr. Beleuchtung, für die Herstellung der Hochdrucklampen in Spezialausführung.

Literatur

- ¹⁾ W. Noddack, Hdb. d. Physik **23**, I, 323 (1933).
- ²⁾ G. O. Schenk, Z. angew. Chem. **64**, 12 (1952); ferner Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem. 3. Aufl., Bd. 1, 762.
- ³⁾ V. v. Keussler, Z. angew. Physik **3**, 110 (1951).
- ⁴⁾ A. Windaus und Mitarbeiter, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **36** (1930);
Liebigs Ann. Chem. **489**, 252 (1931);
 489, 269 (1931);
 " " " **499**, 188 (1932).
- ⁵⁾ P. Schulz, Ann. Physik (6) **1**, 95, 107 (1947); Lichttechnik **3**, 118 (1951).
- ⁶⁾ J. Kern, Z. techn. Physik **23**, 1 (1942).
- ⁷⁾ K. Larché, ETZ **72**, 427 (1951); Lichttechnik **2**, 41 (1950).
- ⁸⁾ H. Ramert, ETZ **72**, 604 (1951).
- ⁹⁾ G. A. Freeman, Illum. Eng. N. Y. **45**, 218 (1950).
- ¹⁰⁾ W. A. Baum und L. Dunkelman, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 782 (1950).